

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 11-209729****(43)Date of publication of application : 03.08.1999**

(51)Int.Cl.**C09J163/00****C09J 7/02****H01L 21/52**

(21)Application number : 10-017618**(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD****(22)Date of filing : 30.01.1998****(72)Inventor : MASUKO TAKASHI****HASEGAWA YUJI****TAKEDA SHINJI****NOMURA MASANORI**

**(54) BONDING FILM, ITS PRODUCTION, SUPPORTING MEMBER AND SEMICONDUCTOR
DEVICE WITH BONDING FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a bonding film without fouling a semiconductor element or a heating device due to its ability to withstand a soldering heat treatment and emit only a small amount of an out gas (fume) at the time of packaging.

SOLUTION: This bonding film is obtained by mixing a thermoplastic resin with an epoxy resin, a trisphenol-based epoxy resin curing agent and, as necessary, a filler in an organic solvent, forming a layer of the resultant mixture liquid on a substrate, heating and drying the formed layer and then removing the substrate. A polyimide resin is preferred as the thermoplastic resin.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209729

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

7/02

7/02

Z

H 0 1 L 21/52

H 0 1 L 21/52

E

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-17618

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月30日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 増子 崇

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 長谷川 雄二

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72) 発明者 武田 信司

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着フィルム、その製造法、接着フィルム付き支持部材及び半導体装置

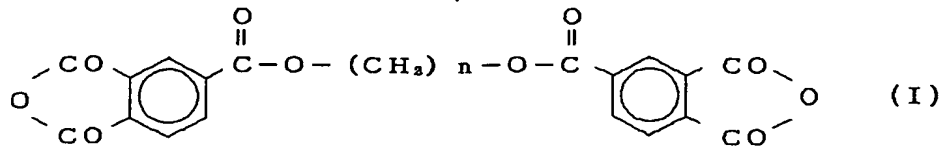
(57) 【要約】

【解決手段】 熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、基材上に前記混合液の層を形成させ、加熱・乾燥し、基材を除去し、接着フィルムとする。熱可塑性樹脂としてはポリイミド樹脂が好適である。

【効果】 実装時の半田付け熱処理に耐え、かつ、アウトガス（フェーム）発生量が少ない接着フィルムであるので、半導体素子や加熱装置を汚染しない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤を含有する接着フィルムであって、前記エポキシ樹脂硬化剤はトリスフェノール系化合物である接着フィルム。



(式中、nは2～20の整数を示す。)のテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である、請求項2の接着フィルム。

【請求項4】熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤に加えて、更にフィラーを含有する、請求項1の接着フィルム。

【請求項5】基材に請求項1～3のいずれかの接着フィルムが付着している基材付き接着フィルム。

【請求項6】基材に請求項4の接着フィルムが付着している基材付き接着フィルム。

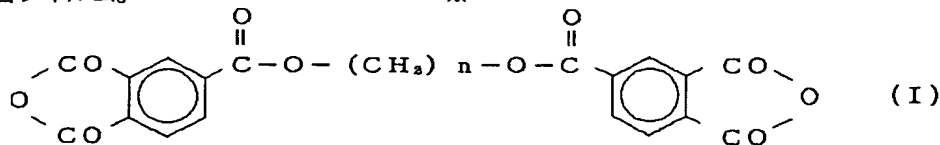
*【請求項2】熱可塑性樹脂がポリイミド樹脂である、請求項1の接着フィルム。

【請求項3】ポリイミド樹脂が、次の式(I)【化1】

※【請求項7】(1)熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤を有機溶媒中で混合し、(2)基材上に前記混合液の層を形成させ、(3)加熱・乾燥し、(4)基材を除去する、請求項1の接着フィルムの製造法。

【請求項8】請求項7の製造法において、熱可塑性樹脂としてポリイミド樹脂を用いる、請求項2の接着フィルムの製造法。

【請求項9】請求項8の製造法において、ポリイミド樹脂として、次の式(I)【化2】



(式中、nは2～20の整数を示す。)のテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂を用いる、請求項3の接着フィルムの製造法。

【請求項10】請求項7～9の製造法において、エポキシ樹脂の使用量が熱可塑性樹脂100重量部に対して1～100重量部、エポキシ樹脂硬化剤の使用量が熱可塑性樹脂100重量部に対して0.02～120重量部である、請求項1～3いずれかの接着フィルムの製造法。

【請求項11】(1)熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤と、フィラーとを有機溶媒中で混合し、(2)基材上に前記混合物の層を形成させ、(3)加熱・乾燥し、(4)基材を除去する、請求項4の接着フィルムの製造法。

【請求項12】(1)熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤とを、有機溶媒中で混合し、(2)基材上に前記混合液の層を形成させ、(3)加熱・乾燥する、請求項5の基材付き接着フィルムの製造法。

【請求項13】(1)熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤と、フィラーとを有機溶媒中で混合し、(2)基材上に前記混合

物の層を形成させ、(3)加熱・乾燥する、請求項6の基材付き接着フィルムの製造法。

【請求項14】支持部材上に請求項1～6のいずれかの接着フィルムを接着させた接着フィルム付き支持部材。

【請求項15】半導体素子を請求項1～4のいずれかの接着フィルムで支持部材に接着し、半導体素子を封止材で封止した半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着フィルム、その製造法、接着フィルム付き支持部材及び半導体装置に関し、更に詳しくは、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着材料、すなわちダイボンド用に好適な接着フィルム及びその製造法、並びにその接着フィルムを用いてつくられる接着フィルム付き支持部材及び半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材との接着材料としては、従来、Au-Si共晶合金、半田、銀ペースト、接着フィルム等が知られている。これらのなかで、Au-Si共晶合金及び半田は弾性率が大きく、半導体素子の高集積化に対応した大型チップへの適用が困難なため、近年は、

弾性率が小さい銀ペーストや接着フィルムが主に使用されている。銀ペーストは耐熱信頼性の点から熱硬化性樹脂を主成分としたものが主流であり、接着フィルムはフィルム形成性の点から熱可塑性樹脂を用いたものが主流であるが、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを用いた接着フィルムも提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】熱硬化性樹脂を主成分とした銀ペーストは、半導体パッケージの組み立て加熱時に、銀ペーストから発生するアウトガス（フューム）が半導体素子を汚染し、ワイヤボンディング工程におけるワイヤボンダビリティ（ワイヤボンディング特性）が低下する問題がある。また、フュームが加熱装置に付着するという問題もある。

【0004】熱可塑性樹脂を用いた接着フィルムは、加熱時に発生するアウトガス（フューム）量が少なく、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージを少なくすることができる。しかし、融点の低い熱可塑性樹脂を用いた接着フィルムは、熱時の接着力が低いのでダイボンディング後の熱処理（例えばワイヤボンディング工程、封止工程等）に耐えられないという問題がある。

【0005】また、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とを用いた接着フィルムは、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いることによって接着温度の低温化を図り、熱硬化性樹脂を使用することによって、熱時における高い接着力と共に実装時における250℃前後の半田付け熱処理にも耐えることができるが、熱硬化性樹脂を含有するため加熱時にアウトガスが発生し易い問題がある。

【0006】本発明の目的は、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板とを接着させる接着フィルムであって、熱時における高い接着力と共に実装時における250℃前後の半田付け熱処理にも耐え、かつ、アウトガス（フューム）発生が少なく、それゆえ、半導体素子や加熱装置の汚染、ワイヤボンディング特性の低下等の問題も解決する接着フィルムを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】熱硬化性樹脂を主成分とした銀ペーストや熱硬化性樹脂を含む接着フィルムが加熱された時に発生するアウトガス（フューム）成分を分析したところ、これは主として使用した熱硬化性樹脂の未反応樹脂、溶剤又は反応性希釈剤に起因することが分かった。そこで、種々の熱硬化性樹脂の検討及び接着フィルム製造条件の最適化等を鋭意検討し、本発明を完成するに至ったのである。

【0008】すなわち、本発明は先ず、熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤を含有する接着フィルムであって、前記エポキシ樹脂硬化剤はトリスフェ

ノール系化合物であることを特徴とする接着フィルムに関する。上記接着フィルムは、基材に接着フィルムが付着しているもの（すなわち、基材付き接着フィルム）であってもよい。

【0009】本発明は、また、上記の接着フィルム又は基材フィルム付き接着フィルムの製造法も提供する。すなわち、上記接着フィルムの製造法は、（1）熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、（2）基材上に前記混合液の層を形成させ、（3）加熱・乾燥し、（4）基材を除去する、ことを特徴とする。

【0010】上記基材付き接着フィルムの製造法は、

（1）熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、トリスフェノール系のエポキシ樹脂硬化剤と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、（2）基材上に前記混合液の層を形成させ、（3）加熱・乾燥する、ことを特徴とする。

【0011】また、本発明は、支持部材上に前記接着フィルムを接着させた接着フィルム付き支持部材を提供する。

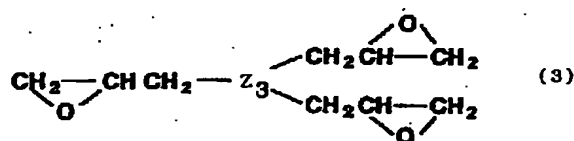
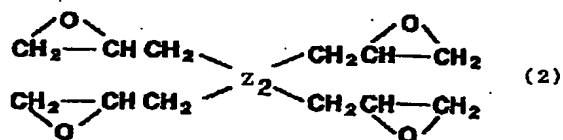
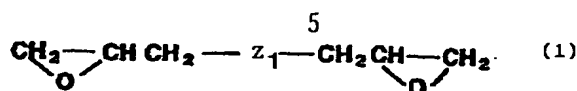
【0012】更に、本発明は、半導体素子を上記の接着フィルムを用いて支持部材に接着し、半導体素子を封止材で封止した半導体装置を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の接着フィルムに含有する熱可塑性樹脂は、限定されるものではなく、例えば、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シロキサンポリイミド樹脂、ポリエステルイミド樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルケトン樹脂等があるが、好ましいものはポリイミド樹脂である。ポリイミド樹脂については、後に詳しく述べる。

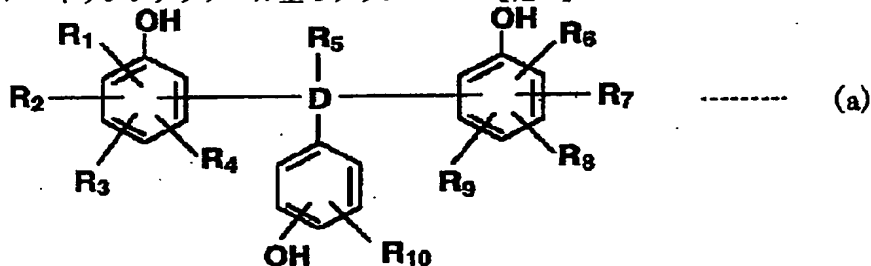
【0014】本発明の接着フィルムに含有するエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むものであれば特に限定されない。下記の式（1）～（3）で表される化合物等がある。

【化3】

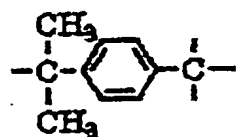
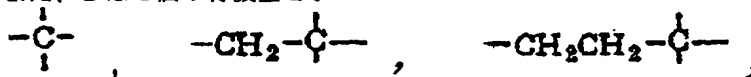


(式中、Z₁は2価の有機基、Z₂は4価の有機基、Z₃は3価の有機基を示す。)

【0015】このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、ビスフェノールF型のグリシジルエーテル、ビスフェノールA D型のグリシジルエーテル、ビスフェノールS型のグリシジルエーテル、2, 6-キシレノール型のグリシジルエーテル、水添加ビスフェノールA型のグリシジルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノール型のグリシ*



ただし、式(a)中、 $R_1 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、フェニル基及び水酸基から選ばれる基を示す。また、Dは4価の有機基を示す。



そのようなトリスフェノール系化合物の具体的化合物は、例えば、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシ

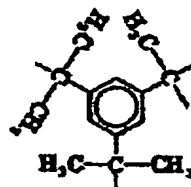
* グリシエーテル、ジフェニルエーテル型のグリシエーテル、エチレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシエーテル、プロピレンオキシド付加体ビスフェノールA型のグリシエーテル、ポリエチレングリコール型のグリシエーテル、ポリプロピレングリコール型のグリシエーテル、ネオペンチルグリコール型のグリシエーテル、1, 6-ヘキサンジオール型のグリシエーテル、フェノールノボラック樹脂のグリシエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシエーテル、ナフタレン樹脂のグリシエーテル、3官能のグリシエーテル、4官能のグリシエーテル、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂のグリシエーテル、ダイマー酸のグリシエーテル、3官能のグリシエーテル、4官能のグリシエーテル、ナフタレン樹脂のグリシエーテル、ポリサルファイド変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらに1官能エポキシ体が含まれていてよい。

【0016】本発明の接着フィルムに含有するエポキシ樹脂硬化剤は、分子内に3個のヒドロキシフェニル基を有するトリスフェノール系化合物である。そのようなトリスフェノール系化合物の好ましいものは下記一般式(a)で表される。

【化 4】

※し、そのような4価の有機基の例を化5に示した。

【化5】



フェニル) -1-メチルエチル] フェニル] エチリデ
ン] ビスフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリ
ス [2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリ

ジントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 5-トリメチルフェノール]、

【0017】4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)メチル-1, 2-ベンゼンジオール、

【0018】4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3-メチルフェノール]、4, 4', 4''-(3-メチル-1-プロパニル-3-イリデン)トリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルエチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルエチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルエチルフェノール]、2, 2'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、2, 2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4'-[1-[4-

[1-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4', 4''-メチリジントリス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[1-[4-[1-(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、2, 2'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-(メチルエチル)フェノール]、2, 2'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、等がある。

【0019】本発明の接着フィルムに含まれるフィラーとしては、銀粉、金粉、銅粉等の金属フィラー、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック、窒化ホウ素等の無機フィラー、ポリメチルメタクリレート、ブタジエンスチレン系、シリコン樹脂等の有機フィラー等がある。

【0020】次に、本発明の接着フィルムの製造法について説明する。本発明における接着フィルムの製造は、

(1) 熱可塑性樹脂と、エポキシ樹脂と、前記のエポキシ樹脂硬化剤と、必要に応じてフィラーとを、有機溶媒中で混合し、(2) 基材上に前記混合物の層を形成させ、(3) 加熱・乾燥し、(4) 基材を除去して、行なうことができる。

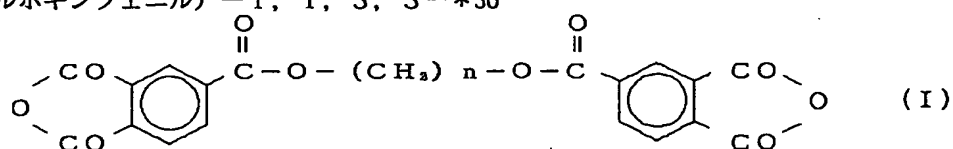
【0021】また、基材付き接着フィルムの製造では、上記(4)の工程を行うことなく、上記(1)～(3)の工程を行えばよい。フィラーとしては、先に挙げたようなフィラーを用いることができる。

【0022】使用できる熱可塑性樹脂は、前記したように特に限定するものではないが、好ましいものはポリイミド樹脂である。ポリイミド樹脂は、通常、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて製造できる。

【0023】使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、

【0024】3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、

【0025】2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フエナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-*30



(ただし、n=2~20の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物がある。特に好ましいポリイミド樹脂は、前記の式(I)のテトラカルボン酸二無水物の含量が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上であるテトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂である。

【0028】前記式(I)のテトラカルボン酸二無水物としては、nが2~5のとき、1, 2- (エチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 3- (トリメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 4- (テトラメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 5- (ペンタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、nが6~20のとき、1, 6- (ヘキサメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 7- (ヘプタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 8

* テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート二無水物)、

【0026】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物)スルホン、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等のほか、

【0027】次の式(I)

【化6】

- (オクタメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 9- (ノナメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 10- (デカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 12- (ドデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、1, 18- (オクタデカメチレン)ビス(トリメリテート二無水物)、等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0029】上記式(I)のテトラカルボン酸二無水物は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物の含まれる量を好ましくは30モル%以上とするのは、接着フィルムの低温接着性を保つためである。

【0030】前記ポリイミド樹脂の他の原料の一つであ

るジアミンとしては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、

【0031】*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-

ジアミノジフェニルスルフィド、
【0032】3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-bis(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-bis(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-bis(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-bis(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-bis(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。これは2種以上を混合して用いてもよい。

【0033】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮

合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、*m*-クレゾール、*o*-クロルフェノール等がある。

【0034】反応温度は80℃以下、好ましくは0~50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0035】ポリイミドは、上記反応物(ポリアミド酸)を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃~250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0036】本発明の製造法で用いられるエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤は、熱により橋かけ(架橋)反応を起こす。この反応を促進するために、硬化促進剤(触媒)を適宜、使用することができる。

【0037】本発明の接着フィルムの製造において、熱可塑性樹脂100重量部に対してエポキシ樹脂を好ましくは1~100重量部、更に好ましくは2~50重量部用い、前記のエポキシ樹脂硬化剤を好ましくは0.02~120重量部、更に好ましくは0.1~80重量部用いる。更に硬化促進剤(触媒)を有機溶媒に溶解し、基材上に塗布して層を形成させ、加熱・乾燥することにより製造できる。

【0038】エポキシ樹脂の使用量が100重量部を超え、エポキシ樹脂硬化剤の使用量が120重量部を超えると、接着フィルム加熱時の重量減少量及びアウトガス発生量(フェーム発生量)が多くなり、また、フィルム形成性も悪くなる傾向となる。また、エポキシ樹脂の使用量が1重量部未満及びエポキシ樹脂硬化剤の使用量が0.02重量部未満では、熱時接着力が低下する傾向となる。

【0039】熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂及び前記エポキシ樹脂硬化剤と共にフィラーを含有させる場合のフィラーとしては、先に述べたような金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーを用いる。フィラーのうち、前記金属フィラーは接着フィルムに導電性またはチキソ性を付与する目的で添加され、無機フィラーは接着フィルムに低熱膨張性、低吸湿性を付与する目的で添加され、有機フィラーは接着フィルムに靱性を付与する目的で添加される。これら金属フィラー、無機フィラー又は有機フィラーはそれぞれ2種以上を用いることもできる。フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、ら

組み合わせて行うことができる。

【0040】フィラーの量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し0～8000重量部、好ましくは0～4000重量部の範囲である。8000重量部よりも多いと接着性が低下する。

【0041】フィラー含有の接着フィルムは、熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂及び前記エポキシ樹脂硬化剤を有機溶媒に溶解後、フィラーを加え、必要に応じ他の成分を加え、混合・混練する。得られたペースト状混合物を、基材上に均一に塗布し、加熱・乾燥して製造する。

【0042】上記接着フィルムの製造の際に用いる有機溶媒は、材料を均一に溶解、混練または分散でき、加熱によって容易に除去できる溶媒とする。例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等がある。

【0043】加熱・乾燥は使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60～200℃の温度で、0.1～90分間加熱して行う。その後、接着フィルムは通常、室温下で基材から剥がして使用する。あるいは、基材付きのまま使用することもできる。

【0044】接着フィルムの製造時に使用する基材は、上記の接着フィルム製造時の加熱・乾燥条件に耐えるものであれば特に限定するものではない。例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリエーテルナフタレートフィルム、メチルペンテンフィルム等がある。これらのフィルムは、シリコン系やシリカ系の離型剤で処理されたものであってもよい。

【0045】接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等のプラスチックを含まない硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材との接着に用いることができる。すなわち、前記したような半導体素子と支持部材との間に本発明の接着フィルムを挟み、100～300℃、0.1～300秒間、加熱圧着して、両者を接着させる。その後、ワイヤーボンディング工程、封止材による封止工程を経て半導体装置（半導体パッケージ）とされる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1～4、比較例1～3

下記ポリイミドA～Cを熱可塑性樹脂として用い、表1～3の配合表に示す通り、No. 1～7のワニス（N

o. 1～4：本発明の実施例1～3に関するもの、N

o. 5～7：比較例1～3に関するもの）を調合した。

ポリイミドA：デカメチレンビストリメリテート二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとから合成した。

ポリイミドB：エメチレンビストリメリテート二無水物と2, 2'-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパンとから合成した。

10 ポリイミドC：デカメチレンビストリメリテート二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとから合成した。

【0047】なお、表1～2において、種々の記号は下記のものを意味する。

YDCH-702：東都化成、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量220）、

ESCN-195：住友化学、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量200）、

N-865E：大日本インキ、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量208）、

20 BEO-60E：新日本理化学、エチレンオキサイド付加体ビスフェノール型エポキシ樹脂（エポキシ当量373）、

DME-100：新日本理化学、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂（エポキシ当量155）、

TrisP-TC：本州化学、トリスフェノールノボラック（OH当量160）、化学名 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン；式（a1）、

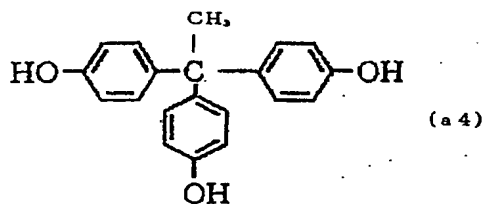
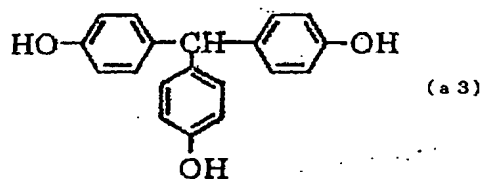
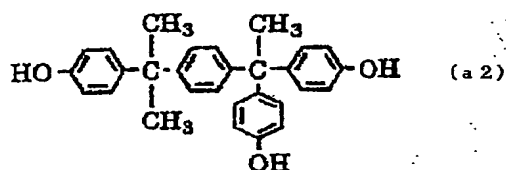
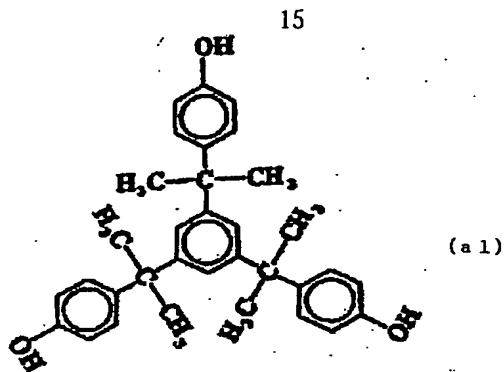
30 TrisP-PA：本州化学、トリスフェノールノボラック（OH当量141）、化学名 4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール；式（a2）、

TrisP-PHBA：本州化学、トリスフェノールノボラック（OH当量97）、化学名 4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール；式（a3）、

TrisP-HAP：本州化学、トリスフェノールノボラック（OH当量102）、化学名 4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール；式（a4）

【0048】

40 【化7】



(9)

特開平11-209729

16

*【0049】H-1：明和化成、フェノールノボラック
(OH当量103)、

B P：本州化学、ビフェノール (OH当量93)、

B P F-C：本州化学、メチレンビスフェノール (OH
当量100)

DMAc：ジメチルアセトアミド

DMF：ジメチルホルムアミド

NMP：N-メチルピロリドン

【表1】

10

20

30

*

表1 配合表

成分	ワニス番号			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
熱可塑性樹脂				
ポリイミド	A	B	C	A
重量部	100	100	100	100
エポキシ樹脂	YDCH-702	ESCN195	N-865	BEO-60E
重量部	10	20	25	20
エポキシ樹脂硬化剤	TrisP-TC	TrisP-PA	TrisP-PHBA	TrisP-HAP
重量部	7.3	14.1	11.7	5.5
硬化促進剤	2P4MHZ	2MA-OK	2P4MHZ	2MA-OK
重量部	0.15	0.2	0.3	0.1
フィラー	無し	シリカ	シリカ	アルミナ
重量部	—	80	180	100
溶媒	DMAc	DMF	DMAc	DMAc
重量部	500	350	450	500

【0050】

* * 【表2】

表2 配合表

成分	ワニス番号		
	No. 5	No. 6	No. 7
熱可塑性樹脂			
ポリイミド	A	A	B
重量部	100	100	100
エポキシ樹脂	YDCH-702	DME-100	N-865
重量部	20	20	30
エポキシ樹脂硬化剤	H-1	BP	BPF-C
重量部	9.6	11.8	14.4
硬化促進剤	2MA-OK	2P4MHZ	2P4MHZ
重量部	0.3	0.1	0.15
フィラー	シリカ	無し	アルミナ
重量部	80	—	190
溶媒	NMP	DMF	DMF
重量部	350	400	300

【0051】このワニスを50 μ mの厚さに基材（ポリプロピレンフィルム）上に塗布し、80℃で10分、続いて120℃で30分加熱し、その後、室温で基材から剥がして、接着フィルムを得た。得られた接着フィルム（実施例1～4：ワニス番号No. 1～4に対応；比較例1～3：ワニス番号No. 5～7に対応）はいずれも室温でベタツキはなく、自己支持性をもつフィルムであった。

※

※【0052】実施例1～4及び比較例1～3の接着フィルムの接着特性（剪断接着力及びピール強度）、並びに250℃で2分間加熱したときの重量減少量及びフューム付着量についての評価試験結果を表3、表4に示す。なお、比較例4は銀ペースト（日立化成工業株式会社製、商品名エピナール）である。

【0053】

【表3】

表3 接着フィルムの評価試験結果

項目	実施例の番号			
	1	2	3	4
剪断接着力				
(kgf/chip) 室温	12.4	11.3	10.9	10.1
350℃	3.1	2.2	2.1	2.4
ピール強度				
(kgf/chip) 250℃	>3	2.6	2.5	>3
重量減少量				
(μ g/mm ²)	37	34	42	39
フューム付着量				
(μ g/mm ²)	3.8	1.0	5.3	2.8

【0054】＜重量減少量及びフューム付着量の測定法＞基板上に、適当な大きさに切断した接着フィルムを載せ、その上に試験板を接近させて設置する。このサンプルを表面温度が250℃の熱盤上に置き、2分間加熱する。室温に冷却した後、接着フィルムの重量を測定し、加熱処理前の接着フィルムの重量と比べ接着フィルムの

重量変化量（単位： μ g/mm²（接着フィルム））を求め、これを重量減少量とする。また、試験板に付着したフューム重量（単位： μ g/mm²（接着フィルム））を測定し、フューム付着量とする。

【0055】＜剪断接着力及びピール強度の測定法＞接着フィルムを4×4mm及び8×8mmの大きさに切断

し、これを4×4mm及び8×8mmの大きさシリコンチップと42アロイ製リードフレームの間にそれぞれ挟み、500gの加重をかけて、260℃で3秒間圧着させたのち、次の方法で剪断接着力及びピール強度を測定した。

剪断接着力：4×4mmのシリコンチップを4×4mmの接着フィルムで接着したサンプルを用いて、室温及び350℃、20秒加熱時の剪断接着力をプッシュプルゲ*

*ージにより測定した。

ピール強度：8×8mmのシリコンチップを8×8mmの接着フィルムで接着したサンプルを用いて、250℃、20秒加熱時のピール強度をプッシュプルゲージにより測定した。

【0056】

【表4】

表4 比較例の接着フィルム／銀ペーストの評価試験結果

項目	比較例の番号			
	1	2	3	4
剪断接着力 (kgf/chip)	室温	11.9	12.4	11.3
12.4				
350℃	2.1	2.5	2.8	1.2
ピール強度 (kgf/chip)	250℃	>3	2.2	2.5
0.4				
重量減少量 (μg/mm ³)	161	158	134	260
フューム付着量 (μg/mm ³)	32.3	37.1	31.8	—

【0057】

【発明の効果】請求項1～4の接着フィルム及び請求項5～6の基材付き接着フィルムは、半導体素子等の電子部品とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接着材料として、低温接着性、良好な熱時接着力及び高い半田耐熱性を有し、かつ、アウトガス（フューム）の発生が少ないので、半導体素子や加熱装置の汚染、ワイ※

※ヤボンド特性の低下等の問題を招かない。請求項7～13の製造法により、請求項1～6の接着フィルムを製造できる。請求項14の接着フィルム付き支持部材は、請求項15の半導体装置の中間製品である。請求項15の半導体装置は、実装時の250℃前後の半田付け熱処理に耐え得る高い半田耐熱性を有し、信頼性が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 野村 真紀

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社
筑波開発研究所内